

**Partial English Translation of**  
**LAID OPEN unexamined**  
**JAPANESE PATENT APPLICATION**  
**Publication No. 04-321049**

[0002]

[Prior Art] In recent years, the manufacturing methods of semiconductor devices and integrated circuits have achieved remarkable progress and accordingly, a required level of the photolithography technology has become higher and higher. In particular, the resolution  $R$  of a resist in the projection lithography is expressed by the Rayleigh's equation  $R = k\lambda/NA$  and there are the following three methods for increasing the resolution; increasing the numerical aperture (NA) of a lens, shortening the wavelength ( $\lambda$ ) of exposing light, and reducing  $k$  determined in a resist process. Conventionally, increase in the resolution has been largely depended on increase in the NA of a stepper and development of a resist process. However, increase in the NA of a stepper involves a problem that a depth of focus (DOF) expressed by the following [Formula 1] becomes smaller.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-321049

(43)Date of publication of application : 11.11.1992

(51)Int.Cl. G03F 7/038  
 G03F 7/004  
 G03F 7/022  
 G03F 7/028  
 G03F 7/029  
 H01L 21/027

(21)Application number : 03-090348

(71)Applicant : TOYO GOSEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 22.04.1991

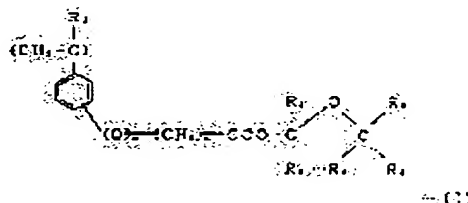
(72)Inventor : KIKUCHI HIDEO  
 KURATA NOBUYUKI  
 HAYASHI KEIICHI

## (54) PHOTORESIST COMPOSITION FOR FAR ULTRAVIOLET LIGHT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photoresist compsn. having a high sensitivity and excellent dry etching resistance by using a compd. which generates an acid when irradiated with far UV light and a high-polymer compd. having a specific constitutional unit.

CONSTITUTION: This photoresist compsn. is constituted of the compd. which generates the acid when irradiated with far UV light and the high-polymer compd. having the constitutional unit expressed by formula I. The compsn. is used for far UV exposing. In the formula I, R<sub>1</sub> denotes hydrogen or methyl group; R<sub>2</sub> to R<sub>6</sub> respectively denote hydrogen, lower alkyl group, aryl group and aralkyl group or R<sub>2</sub> and R<sub>4</sub> together denote an alkylene group; m denotes 0 or 1; n denotes 1 to 6 integer. Halogens of onium, salts, such as BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, AsF<sub>6</sub>, org. halogen compds., etc., are adequate as the compd. which generates the acid when irradiated with far UV light. Then, the photoresist compsn. for far UV light having the high sensitivity, the wide development latitude at the time of development and the excellent dry etching resistance is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-321049

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5	7124-2H	
	7/004	5 0 3	7124-2H	
	7/022		7124-2H	
	7/028		9019-2H	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 9 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平3-90348

(22) 出願日 平成3年(1991)4月22日

(71) 出願人 000222691

東洋合成工業株式会社

千葉県市川市上妙典1603番地

(72) 発明者 菊地 英夫

千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成  
工業株式会社感光材料研究所内

(72) 発明者 倉田 信幸

千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成  
工業株式会社感光材料研究所内

(72) 発明者 林 敬一

千葉県船橋市米ヶ崎町563番地 東洋合成  
工業株式会社感光材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 光石 英俊 (外1名)

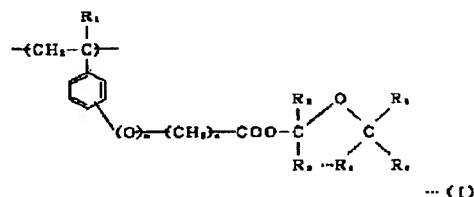
(54) 【発明の名称】 遠紫外光用ホトレジスト組成物

(57) 【要約】

【構成】 (a) 遠紫外光の照射により酸を発生する化合物と、(b) 下記「化1」に示す一般式 (I) で表わされる構造単位を有する高分子化合物とからなり、遠紫外光露光に用いる遠紫外光用ホトレジスト組成物。

【効果】 この遠紫外光用ホトレジスト組成物は、遠紫外光、特に Kr F - エクシマーレーザーを用いることにより高解像のレジストパターンが得られるホトレジスト組成物が提供できる。従って該ホトレジスト組成物は超高集積度の半導体素子の製造に特に用いて好適である。

【化1】



ただし、上記式 (I) 中、R<sub>1</sub> は水素又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わすか、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は一緒になってアルキレン基を表わす。  
また m は 0 又は 1 を表わし、n は 1 から 6 の整数を表わす。

1

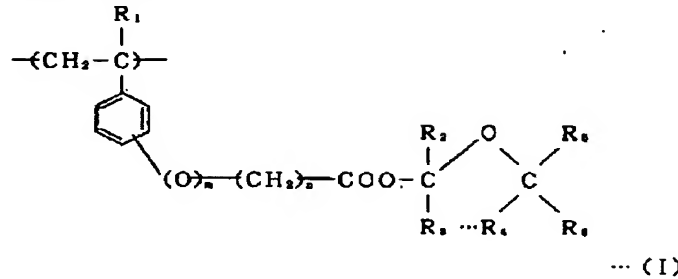
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 遠紫外光の照射により酸を発生する化合物と、(b) 下記「化1」に示す一般式(I)で表わされる構造単位を有する高分子化合物とからなり、\*

\* 遠紫外光露光に用いることを特徴とする遠紫外光用ホトレジスト組成物。

## 【化1】



ただし、上記式(I)中、R<sub>1</sub>は水素又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わすか、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>は一緒になってアルキレン基を表わす。  
またmは0又は1を表わし、nは1から6の整数を表わす。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な遠紫外光用ホトレジスト組成物に関し、さらに詳しくいえば、313nm以下の遠紫外光、特に248nmのKrFエキシマーレーザを光源とする光を用いる場合に対して好適なものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子や集積回路の製造技術の進歩はめざましく、それに伴いホトリソグラフィ技術に対する要求は年々厳しくなっている。特に縮小投影露光法におけるレジストの解像性Rはレイリーの式 $R = k\lambda / \text{NA}$ で表されており、この解像性を向上させる方法としては、NAで表わされるレンズの開口数を大きくする、露光光の波長(λ)を短波長化する、及びレジストプロセスで決まるkを減少させるという3つの方法がある。従来、解像性の向上は、主としてステッパーの高NA化とレジストプロセスの改善に負うところが多かった。しかし、ステッパーの高NA化は次記「数1」に示す式で表される焦点深度(DOF)、が浅くなるという問題がある。

## 【0003】

## 【数1】

$$\text{DOF} = \pm \frac{\lambda}{2(\text{NA})^2}$$

【0004】これに対して、波長λの短波長化は焦点深度への影響がNAより少ないということで、近年、光源として、従来の高圧水銀灯のg線(436nm)あるいはi線(365nm)から、より波長の短い遠紫外光、特にKrFエキシマーレーザ光(248nm)を用いるステッパー装置の開発が進められている。

20 【0005】ところで、従来のg線(436nm)、あるいはi線(365nm)を光源とするステッパーには、アルカリ可溶性のノボラック樹脂と、ナフトキノンジアドスルホン酸エステルとからなるホトレジストが用いられている。これらのホトレジストは、g線(436nm)、i線(365nm)の露光において透明になるため高解像のパターンが得られるという性質を有している。

【0006】また、現在量産されているDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)は上記ホトレジストを用いた4Mビットのものが主流であるが、半導体メモリーの大容量化は予想を上回るスピードで進んでおり、16M、64MビットのDRAMで、特に高解像度のレジストが近年要求されてきている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したアルカリ可溶性のノボラック樹脂とナフトキノンジアドスルホン酸エステルとからなるホトレジストは、g線を用いた場合には解像度は0.5μm程度までが限界であるので、解像力を向上させうる光源として313nm以下の遠紫外光を用いて微細パターンを形成しようとする、40 該ホトレジストが、遠紫外光を強く吸収してしまい、レジスト膜の底部まで光が到達せず、オーバーカットのプロファイルを与えるという問題が生じる。

【0008】一方、遠紫外光で透明なレジスト材料となるポリ(メチルメタクリレート)等は、ドライエッチング耐性がないという問題がある。

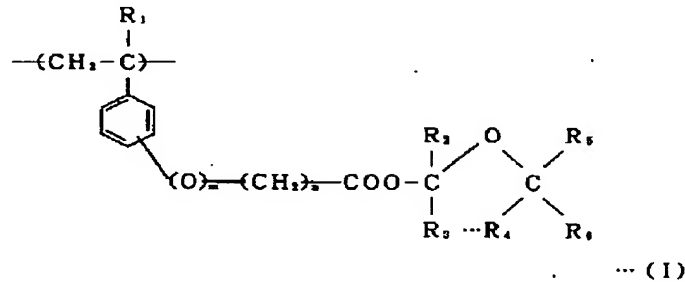
【0009】本発明は以上述べた事情に鑑み、アルカリ現像可能で、遠紫外光、特にKrFエキシマーレーザ光である248nmにおいて透明性が高く且つドライエッチング耐性を有するなどの優れた特性をもつ遠紫外光用

50 ホトレジスト組成物を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、遠紫外光の照射により酸を発生する化合物及び特定の構造単位を有する高分子化合物を用いることにより、高感度で、現像時の現像許容性が広く、且つドライエッチング耐性が優れた遠紫外光用ホトレジスト組成物が得られることを知見した。

\*



ただし、上記式(1)中、 $\text{R}_1$ は水素又はメチル基を表わし、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 及び $\text{R}_6$ はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わすか、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_6$ は一緒になってアルキレン基を表わす。  
また $m$ は0又は1を表わし、 $n$ は1から6の整数を表わす。

【0013】ここで、本発明にかかる前記「化2」に示す一般式(1)を構造単位に含む高分子化合物を用いる遠紫外光用ホトレジスト組成物(以下、「ホトレジスト組成物」という。)は、KrFエキシマレーザー光の248nmにおける透過率が高く、高解像度のレジストパターンが得られると共に、ドライエッチング耐性が高いという特性を有するということを知見し、これに基づいて遠紫外光露光を用いるリソグラフィに有用であるとい

ことは、本発明者らが初めて見出したものである。

【0014】以下本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の(a)に於ける「遠紫外光の照射により酸を発生し得る化合物」としては、多くの公知化合物及びそれらの混合物を用いればよく、例えば(i)オニウムのハロゲン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SiF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ などの塩；(ii)有機ハロゲン化合物；(iii)ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物及び(iv)感光性スルホン酸発生化合物などが適当である。

【0016】更に詳述すると、(i)オニウム塩としての①アンモニウム塩の例としては、米国特許第4,069,055号明細書及び同第4,069,056号明細書に；②ジアゾニウム塩の例としては、Photogr. Sci. Eng., 18,387(1974), J. Macromol. Sci., Chem., A21, 1695(1984), 及びPolymer, 21, 423(1980)に；③ヨードニウム塩の例としては、Macromolecules, 10,1307(1977), Chem. & Eng. News, Nov. 28, P31(1988)、及びヨ

\*【0011】かかる知見に基づく本発明の遠紫外光用ホトレジスト組成物の構成は、(a)遠紫外光の照射により酸を発生する化合物と、(b)下記「化2」に示す一般式(1)で表わされる構造単位を有する高分子化合物とからなり、遠紫外光露光に用いることを特徴とする、

## 【0012】

## 【化2】

ーロッパ特許第0104,143号明細書に；④スルホニウム塩の例としては、Polymer J., 17,73(1985), Polymer Bull., 14,279(1985), J. Polymer Sci., 17,977(1979), J. Org. Chem., 43,3055(1978), J. Org. Chem., 50,4360(1985)、特開昭57-18723号公報、特開昭56-8428号公報、米国特許第4,760,013号公報、米国特許第4,139,655号公報、米国特許第4,734,444号公報及びヨーロッパ特許第0297,443号公報に；⑤ホスホニウム塩の例としては、米国特許第4,069,055号公報、同第4,069,056号公報及びMacromolecules, 17,2469(1984)に；⑥セレノニウム塩の例としてはMacromolecules, 10,1307(1977)及びJ. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,1047(1979)に；⑦アルソニウム塩の例としては、Proc. Conf. Rad. Curing ASIA p478 Tokyo. Oct. (1988)にそれぞれ開示されている。

【0017】また、(ii)遠紫外光の照射により酸を発生し得る有機ハロゲン化合物の例としては、①四臭化炭素、ヨードホルム、トリプロモアセトフェノン、特公昭46-4605号公報に記載のフェニルトリハロメチルスルホン化合物、特公昭48-36281号公報、特開昭53-133428号公報、特開昭60-105667号公報、特開昭60-239736号公報に記載のハロメチルトリアジン化合物、Angew. Physik. Chem., 24,381(1918), J. Phys. Chem., 66,2449(1962)、特開昭54-74728号公報、特開昭55-77742号公報、特開昭59-148784号公報、特開昭60-3

626号公報、特開昭60-138539号公報、特開昭60-239473号公報に記載のハロメチルオキサジアゾール化合物などを挙げることができる。(iii)ナフトキノンジアジド化合物としては例えば、1,2-ナフトキノンジアジド(2)-4-スルホニルクロリドを挙げることができる。(iv)感光性スルホン酸発生化合物としては、例えば1,2-ナフトキノンジアジド(2)-4-スルホン酸のエステルもしくはアミド化合物、Polymer Preprints, Japan 35,2406(1986)に記載のβ-ケトスルホン系化合物、Macromolecules, 21,2001(1988)、特開昭64-18143号公報に記載のニトロベンジルアルコールとアリールスルホン酸とのエステル化合物、ヨーロッパ特許0,044,115号公報、同0,199,672号公報記載のオキシムとアリールスルホン酸とのエステル化合物、米国特許4,258,121号公報、同4,371,605号公報、同4,618,564号公報に記載のN-ヒドロキシアミドまたはイミドとスルホン酸とのエステル化合物、ヨーロッパ特許84515号公報、同199,672号公報に記載のベンゾインとスルホン酸とのエステル化合物などを挙げることができる。

【0018】これらの遠紫外光の照射により酸を発生し得る化合物の中で特に非揮発性の酸を発生し得る上記(1)~(vii)のオニウム塩あるいは(x)感光性スルホン酸発生化合物が好ましい。これらの遠紫外光の照射により酸を発生し得る化合物は、単独で、あるいは混合して使用しても良く、その添加量は、本発明の感光性組成物の全固形分に対して0.1~50重量%が好ましく、より好ましくは1~30重量%である。これは0.1重量%未満では酸発生量が乏しく触媒反応が起りにくく、また50重量%を超えても再なる増量効果が期待できないからである。

【0019】本発明の(b)に於ける高分子化合物は、その分子構造中に前記「化2」に示す一般式(I)で表わされる構造単位を有することが特徴であり、該構造単位のための繰返し構造を有する単独重合体、あるいは該構造単位と他のビニル系構造単位1種とを組合せた共重合体のものが挙げられる。

【0020】前記「化2」に示す一般式(I)中、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>はそれぞれ水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの低級アルキル基、置換及び非置換アリール基、ベンジル基などのアラルキル基を表わすか、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は一緒になってエチレン基、プロピレン基などの置換及び非置換アルキレン基を表わす。

【0021】共重合体構造を有する本発明の高分子化合物において、前記一般式(I)で表わされる構造単位と組合せて用いられる構造単位としては、例えばエチレ

ン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのエチレン不飽和オレフィン類、スチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、β-クロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸などの脂肪族カルボン酸類またはその無水物、アクリル酸あるいはメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、エチルヘキシルエステル、オクチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、5-ヒドロキシペンチルエステル、トリメチロールプロパンモノエステル、ペンタエリスリトールモノエステル、グリシジルエステル、アリールエステル、ベンジルエステルなどのエステル類、アクリル酸あるいはメタクリル酸のアミド、N-メチロールアミド、N-エチルアミド、N-ヘキシルアミド、N-ヒドロキシエチルアミド、N-フェニルアミド、N-エチル-N-フェニルアミドなどのアミド類、エチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、アクリロニトリル、メタクリルニトリルなどを挙げることができる。

【0022】本発明の高分子化合物は次のようにして合成される。

【0023】例えば、p-ヒドロキシスチレンあるいはp-ヒドロキシ-α-メチルスチレンと、下記「化3」に示す一般式(II)で表わされる化合物と反応させたのち、得られたエステル化合物を加水分解し、下記「化4」に示す一般式(III)で表わされるカルボン酸とし、この得られたカルボン酸あるいは下記「化5」に示す一般式(IV)で表わされるカルボン酸と、下記「化6」に示す一般式(V)で表わされるクロロメチルエーテル類、あるいは下記「化7」に示す一般式(VI)で表わされるビニルエーテル類とを反応させて得られる下記「化8」に示す一般式(VII)の単量体を常法に従って単独重合させるか、あるいは、該単量体と他のビニル系単量体の少なくとも一つとを共重合させることにより、本発明の下記「化9」に示す一般式(I)の構造単位を有する高分子化合物を得ることができる。

【0024】

【化3】

7

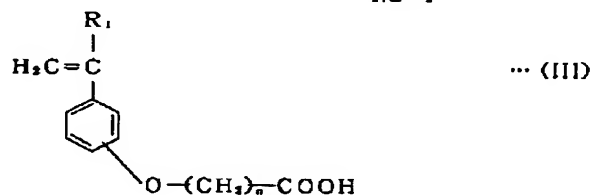


8

〔式中Xは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わし、nは前記と同じであり、R<sub>1</sub>は低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わす。〕

【0025】

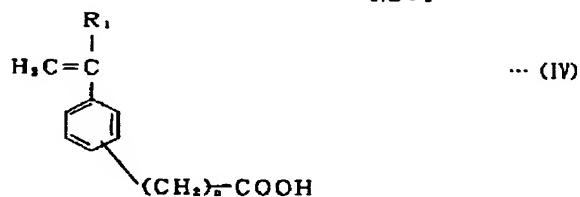
【化4】



〔式中、R<sub>1</sub>及びnは前記「化2」に示すものと同じものを表わす。〕

【0026】

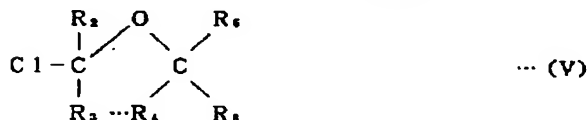
【化5】



〔式中、R<sub>1</sub>及びnは前記「化2」に示すものと同じものを表わす。〕

【0027】

【化6】



〔式中R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は前記「化2」に示すものと同じものを表わす。〕

【0028】

【化7】



〔式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は前記「化2」に示すものと同じものを表わし、R<sub>7</sub>はアルキリデン基を表わすか、環状構造をとる場合はR<sub>4</sub>がアルキレン基であり、R<sub>7</sub>はCH基を表わす。〕

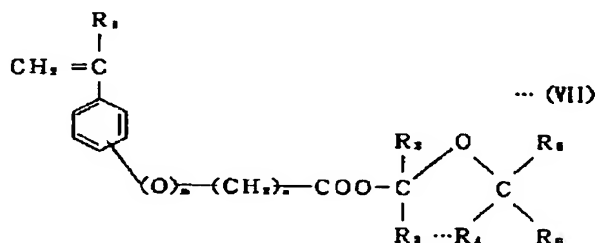
【0029】

【化8】



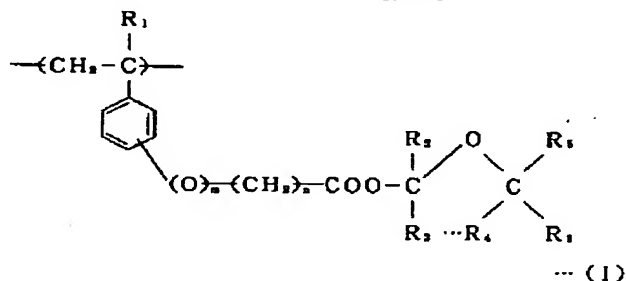
9

10



〔式中、 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, m$ 及び $n$ は前記「化2」に示すものと同じものを表わす。〕  
〔化9〕

【0030】



〔ただし、上記式(I)中、 $R_1$ は水素又はメチル基を表わし、 $R_2, R_3, R_4, R_5$ 及び $R_6$ はそれぞれ水素、低級アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表わすか、 $R_5$ 及び $R_6$ は一緒になってアルキレン基を表わす。また $m$ は0又は1を表わし、 $n$ は1から6の整数を表わす。〕

【0031】この際、各単量体の仕込み比は前記「化9」に示す一般式(I)で表わされる構造単位の単量体は5モル%以上であることが好ましい。

【0032】本発明のホトレジスト組成物には、ホトレジスト層の膜強度あるいは現像性の改善のために、公知の高分子化合物を含有させることができる。かかる高分子化合物としては、例えばノボラック樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、及び天然樹脂等を挙げることができる。

【0033】本発明のホトレジスト組成物には、必要に応じて、更に染料、可塑剤、シランカップリング剤、界面活性剤などを含有させることができる。

【0034】本発明のホトレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。このような溶剤の例としては、ジオキサン、ジエトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチ

ルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルオギザレート、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドンなどのピロリドン類、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などを挙げることができる。これらの溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いても良い。そして上記成分中の濃度(添加物を含む全固形分)は2~50重量%が適当である。

【0035】本発明のホトレジスト組成物は基板に塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、所定のパターンに従って遠紫外光を照射し、この層を約50℃~180℃の範囲で加熱し、次いで現像液で現像してパターンを形成するのが有効である。

【0036】次に本発明のホトレジスト組成物を用いたパターン形成方法の一例を示す。まず、基板上に本発明のホトレジスト組成物を塗布し、乾燥してホトレジスト層を形成する。ここで基板としては目的に応じて例えばシリコン、二酸化シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウム、銅、酸化アルミニウム、ガラス、ITOなどが用いられる。

【0037】また塗布方法としては従来公知の方法、例えば回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布などが可能である。そして、ホトレジスト組成物を基板に塗布した後に、塗布基板を約20℃～150℃で熱処理する。この熱処理はホトレジスト組成物中の溶剤の濃度を減少させるために行うものであるが、好ましい熱処理の範囲は5.0～120℃で30秒～30分間である。またこの熱処理は、溶剤除去の変化率が比較的わず

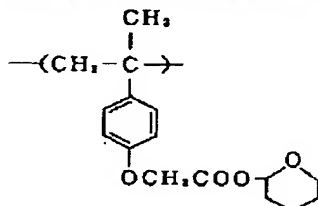
かになるまで行なうのが好ましく、温度及び時間は、ホトレジスト組成物の性質、溶剤の種類、塗布量などによって適宜設定する。

【0038】上記照射する遠紫外光は、313nm以下の遠紫外光であるが、低圧水銀灯の254nmの光あるいはKrF-エキシマレーザーの248nmの光が好ましい。また、本発明のレジスト組成物は、X線もしくは電子ビーム等の照射にも用いることができる。

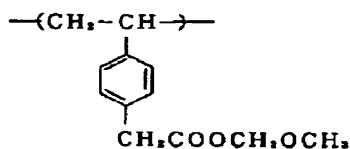
【0039】次いで上記ホトレジスト層を約50℃～180℃の範囲、好ましくは60℃～150℃の範囲で加熱する。

【0040】その後、現像液で現像することによりパターンが得られるが、現像液として、アルカリ性水溶液を使用する。

【0041】このアルカリ性水溶液としては、例えば水\*



【0046】p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン20g、炭酸カリウム20.6gとアセトン400mlを還流させ、これにヨウ化カリウム1.0gを加えたのち、クロロ酢酸エチル24.1gをアセトン130mlに溶かした溶液を滴下した。還流下6時間反応させた後、室温まで冷却しろ過した。ろ液からアセトンを留去後、減圧蒸留してp-(エチルオキシカルボニルメチルオキシ)-α-メチルスチレンを得た。得られたエステルをエタノール性水酸化カリウムで加水分解してp-(カルボキシメチルオキシ)-α-メチルスチレンを得た。得られたカルボン酸6.72gとジヒドロピラン5.86gとをエチレンジクロライド50mlに溶解させた。この溶液にパラトルエン磺酸0.01gを加え、1時間攪拌後、トリエチルアミ※



【0049】クロルメチルスチレン（セイミケミカル製 50 CMS-14；商品名）をテトラヒドロフラン中でマグ

\*酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等のアルキルアミン類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキサイド等の第四級アンモニウム塩、またはピロール、ピペリジン等の環状アミン類などの水溶液を挙げることができる。

【0042】また現像液中に必要な応じて他の添加剤、例えば界面活性剤、湿潤剤、安定剤、少量の有機溶剤等の添加剤を添加することができる。

【0043】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0044】（合成例）

合成例1（下記「化10」に示す高分子化合物Aの合成）

【0045】

【化10】

…高分子化合物A

※0.3mlを加え反応を停止した。得られた反応混合物を水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いでエチレンジクロライドを留去後、残留物を減圧蒸留してp-(2-テトラヒドロピランオキシカルボニルメチルオキシ)-α-メチルスチレンを得た。得られたp-(2-テトラヒドロピランオキシカルボニルメチルオキシ)-α-メチルスチレンを米国特許4,491,628号に記載の方法により重合して前記「化10」に示す高分子化合物Aを得た。

【0047】合成例2（下記「化11」に示す高分子化合物Bの合成）

【0048】

【化11】

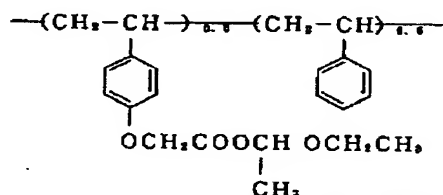
…高分子化合物B

13

ネシウムと反応させたのち、二酸化炭素で処理して得られるp-カルボキシメチルスチレン16.2gをカリウムt-ブトキシド11.22gとテトラヒドロフラン100mlの懸濁液中に滴下した。次に、メチルクロルメチルエーテル7.65gを加えて、室温で一夜反応させた。この反応混合物を500mlの水中に注ぎ、エーテルで抽出し、エーテル層を水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。次いでエーテルを留去後、減圧蒸留することにより下記「化12」に示す構造式のモノマーを得た。

【0050】

【化12】



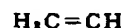
…高分子化合物C

【0054】p-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体（丸善石油化学製、LYNCUR-CST：商品名）から合成例1と同様な方法でp-(カルボキシメチルオキシ)スチレンとスチレンの共重合体を合成した。得られた共重合体とビニルエチルエーテルをバタールエンズルホン酸を触媒として反応させて前記「化13」に示す高分子化合物Cを得た。

【0055】実施例1～3

下記第1表に示す高分子化合物7.0g及び光酸発生剤0.35gをジエチレングリコールジメチルエーテル92.65gに溶解し、この溶液を0.2μmのメンブランフィルターでろ過しホトレジスト組成物を調製した。これらの※

14



【0051】上記で得られたモノマーをα, α'-アゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合し、前記「化11」に示す高分子化合物Bを得た。

【0052】合成例3（下記「化13」に示す高分子化合物Cの合成）

【0053】

【化13】

\*

10

化合物Cの合成)

【0053】

【化13】

\*

20※組成物をシリコンウェハーにスピナーで塗布し、85℃で1分間ホットプレート上で乾燥した。このときのレジスト層の膜厚は1.0μmであった。この樹脂膜をKrF-エキシマーレーザーステッパー（NA=0.37）を用いて照射し、下記「表1」に示す温度で（PEB温度）1分間ホットプレート上で加熱後、0.08Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液でディブ現像し（23℃、1分間）、その解像度を電子顕微鏡で観察したところ0.35μmのラインアンドスペースパターンがきれいに解像できていた。

【0056】

【表1】

	高分子化合物	光酸発生剤	PEB 温度
実施例1	高分子化合物A		110℃
実施例2	高分子化合物B		100℃
実施例3	高分子化合物C		80℃

【0057】

【発明の効果】以上実施例とともに詳しく述べたように、本発明によれば遠紫外光、特にKrF-エキシマー

レーザーを用いることにより高解像のレジストパターンが得られるホトレジスト組成物が提供できる。従って本発明のホトレジスト組成物は超高集積度の半導体素子の

製造に特に好適に用いられるものである。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/029		9019-2H		
H 0 1 L 21/027				